N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 7914

Article principal
recouvrant en tout

la T H E S E présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES
PHYSIQUES
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. Michel KOSTELITZ

Sujet de la thèse : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ADSORPTION CHIMIQUE DU SOUFRE SUR L'OR

soutenue le : 9 FEVRIER 1973

devant la Commission d'examen composée de :

- M. J. BENARD Président
- M. R. KERN examinateur
- M. J. OUDAR "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SURFACE SCIENCE 27 (1971) 176–190 © North-Holland Publishing Co.

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ADSORPTION DANS LE SYSTÈME OR–SOUFRE

M. KOSTELITZ et J. OUDAR

Faculté des Sciences de Paris, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5ème, France

Received 26 March 1971

The isotherms of reversible chemisorption of sulphur on the (111), (100) and (110) faces of gold have been measured between 100°C and 350°C in hydrogen–hydrogen sulphide mixtures. The heats of adsorption were determined for these three orientations; they are the higher, the less dense is the surface. It can be deduced from the shape of the isotherms that there exist lateral attractive forces between the adsorbed atoms. Over a wide range of pressures, the surfaces fix a constant maximum quantity of sulphur which characterizes a complete monolayer. The structure and epitaxy of the same adsorbed layers have been determined by HEED combined with the use of radioactive sulphur. These monolayers can be regarded as true surface compounds.

1. Introduction

L'étude de l'adsorption chimique d'un gaz sur une surface cristallographiquement bien définie, telle qu'une surface monocristalline est très souvent limitée en raison des difficultés liées à la détermination précise des quantités très faibles de matière impliquées dans une telle réaction. Cette difficulté peut être résolue dans le cas du soufre si l'on utilise du soufre marqué au ^{35}S; le dosage précis de cet élément présent à l'état de traces sur une surface devient en effet possible au moyen de la mesure du rayonnement β qu'il émet.

L'adsorption de soufre sur les faces de bas indices d'un certain nombre de métaux: argent[1]), cuivre[2]), nickel[3]), fer[4]) a fait l'objet de travaux antérieurs dans ce laboratoire. Deux approches expérimentales ont été utilisées.

La première consiste à réaliser des conditions réversibles pour l'adsorption et à étudier les équilibres qui s'établissent à température constante entre la phase adsorbée et une atmosphère gazeuse constituée de mélanges hydrogène–sulfure d'hydrogène de composition déterminée, on trace ainsi des isothermes d'adsorption. Précisons que pour rester dans le domaine de l'adsorption réversible, la teneur en sulfure d'hydrogène des mélanges gazeux doit être inférieure à celle qui donne lieu à la formation du sulfure. On obtient

de cette façon des données thermodynamiques liées au phénomène d'adsorption.

L'approche complémentaire consiste à étudier la distribution des espèces adsorbées au moyen d'une technique de diffraction. Nous avons essentiellement utilisé la diffraction des électrons lents et plus récemment la diffraction des électrons rapides sous incidence rasante.

L'étude du système or–soufre fait l'objet de ce travail. L'or se distingue des autres métaux par la faible stabilité de ses oxydes et sulfures et l'absence de chimisorption de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaire à température ambiante[5]). En raison de cette faible réactivité l'or est très souvent utilisé comme électrode de référence dans les mesures de potentiel de surface ou comme électrode dans les mesures électrochimiques. On ne possède cependant que très peu de données concernant son comportement en présence de soufre.

La structure du sulfure Au_2S, seul sulfure connu, a été étudiée récemment[6]). Le seul travail relatif à l'adsorption du soufre sur l'or a été réalisé sur polycristaux par chromatographie[7]).

Notre travail comprend deux parties:

– la première est consacrée au tracé des isothermes d'adsorption entre 100 °C et 350 °C, des résultats préliminaires obtenus à 250 °C ont fait l'objet d'une publication récente[8]);

– la deuxième concerne l'étude de la structure des couches d'adsorption par la diffraction des électrons rapides sous incidence rasante.

2. Étude thermodynamique de l'adsorption

2.1. Principe de la méthode

Nous avons utilisé la même méthode que celle adoptée dans l'étude de l'adsorption du soufre sur l'argent[1]). Le sulfure d'hydrogène était marqué au soufre 35, ce qui permettait le contrôle et la détermination in situ de la teneur en soufre de l'atmosphère grâce à une méthode précédemment décrite[9]). La mesure de la radioactivité de la surface après adsorption permettait la détermination du nombre d'atomes de soufre adsorbé par unité de surface avec une précision meilleure que 5%.

Le métal utilisé était de pureté 99.9999%. Les faces monocristallines étaient orientées à $\pm 1°$ de l'orientation voulue. Après polissage électrolytique[10]), les échantillons étaient traités sous hydrogène purifié à 700 °C pendant deux heures, puis soumis aux conditions d'adsorption. Nous avons vérifié qu'aux températures choisies, la cinétique d'adsorption était suffisamment rapide pour que l'équilibre soit atteint pendant la durée de l'expérience (de l'ordre de 2 h à 250 °C).

2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes établies sur les faces de bas indices de l'or sont matérialisées sur les figures 1, 2 et 3. Les points expérimentaux obtenus, indifféremment soit en enrichissant progressivement l'atmosphère en sulfure d'hydrogène, soit en réduisant la pression partielle en sulfure d'hydrogène du mélange gazeux

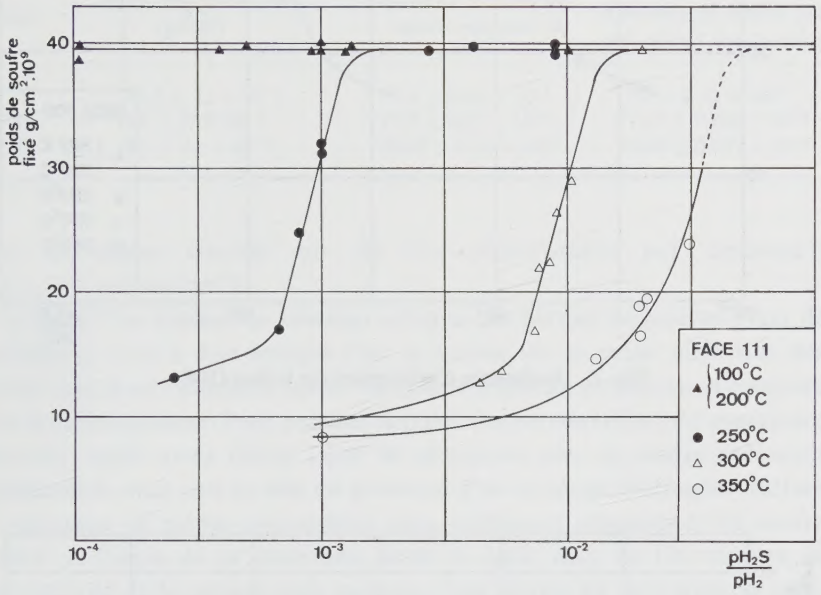


Fig. 1. Isothermes d'adsorption sur la face (111).

à partir d'un mélange plus riche, ne dépendaient que de la valeur finale de la composition du mélange gazeux. L'absence d'hystérésis est une preuve de la réversibilité du phénomène.

Comme dans les autres systèmes soufre–métal, on constate que pour les rapports pH_2S/pH_2 les plus élevés, le poids de soufre fixé par unité de surface atteint une valeur maximale indépendante de la température et particulièrement reproductible (tableau 1). Les différences obtenues suivant l'orientation cristalline du métal sont nettement inférieures à 10%. Compte tenu du nombre important de mesures effectuées, elles sont cependant significatives et l'on peut conclure que le nombre d'atomes de soufre fixé par unité de surface est d'autant plus élevé que la face concernée est dense, en particulier les valeurs trouvées sur la face (110) sont systématiquement inférieures à celles trouvées sur la face (100) et (111) entre lesquelles la différenciation est nettement moins marquée.

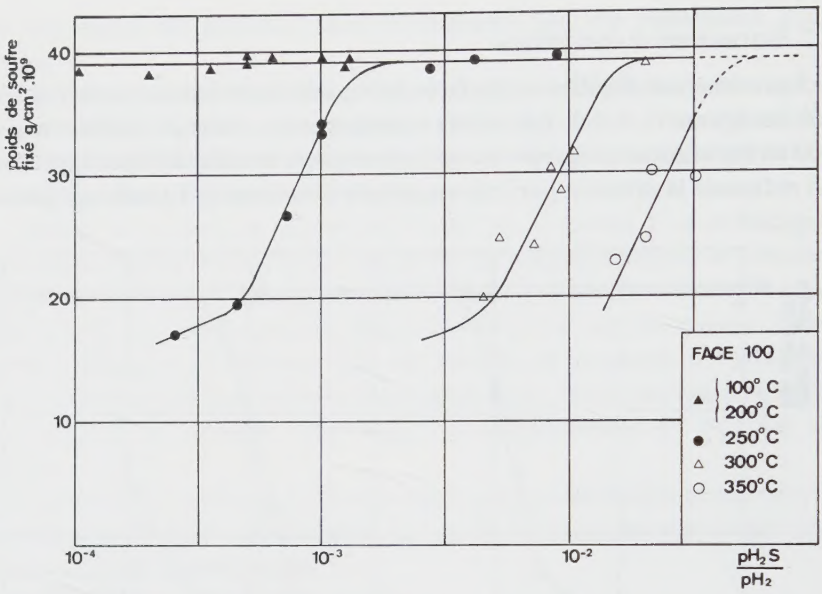


Fig. 2. Isothermes d'adsorption sur la face (100).

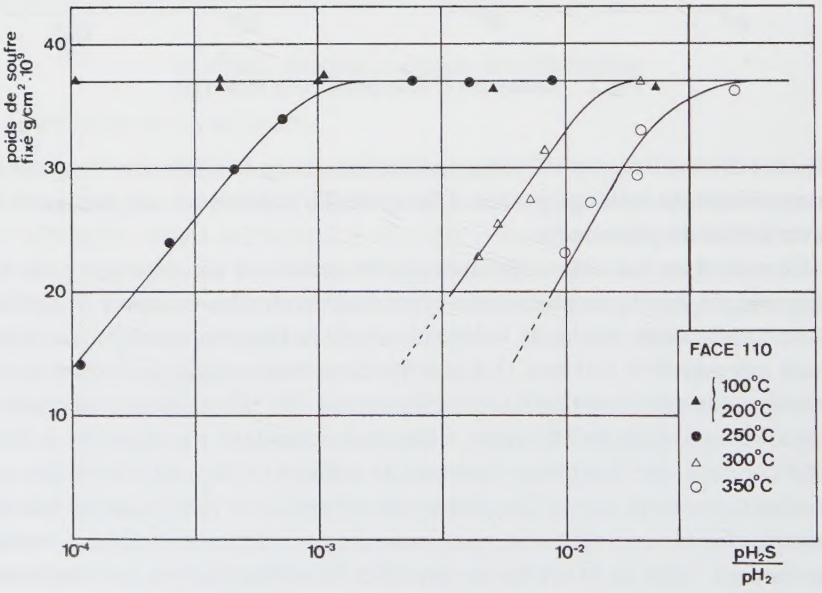


Fig. 3. Isothermes d'adsorption sur la face (110).

Ces valeurs sont identiques dans la limite des erreurs expérimentales à celles trouvées pour le cuivre et l'argent métaux pour lesquels l'influence peu marquée de l'orientation cristalline du métal se manifeste également de la même manière. L'accord peut également être considéré comme satisfaisant

TABLEAU 1

Face	Poids de soufre fixé (g/cm^2)	Nombre d'atomes de soufre par cm^2	Nombre théorique d'atomes de soufre par cm^2 déduit des modèles
(111)	$(39.5 \pm 1) \times 10^{-9}$	$(7.4 \pm 0.2) \times 10^{14}$	$(7.5 \pm 0.1) \times 10^{14}$
(100)	$(39 \pm 1) \times 10^{-9}$	$(7.3 \pm 0.2) \times 10^{14}$	$(7.45 \pm 0.05) \times 10^{14}$
(110)	$(37 \pm 1) \times 10^{-9}$	$(6.95 \pm 0.2) \times 10^{14}$	$(6.85 \pm 0.05) \times 10^{14}$

avec la valeur trouvée sur de l'or polycristallin par Bechtold[7]) (6.6×10^{14} atomes/cm^2).

Lorsque l'on dépasse la pression critique qui permet de réaliser l'état de saturation, c'est à dire lorsque l'on se trouve sur le palier supérieur des isothermes, il est difficile de savoir si la phase adsorbée est encore en équilibre avec la phase gazeuse. Pour préciser ce point, nous avons effectué l'expérience suivante: après avoir réalisé l'état de saturation avec du soufre radioactif l'échantillon était mis in situ en présence d'un mélange hydrogène–sulfure d'hydrogène de même composition mais contenant uniquement du soufre inactif. A l'issue de ce traitement dont la durée était de 120 minutes, la radioactivité de la surface était mesurée. Pour toutes les températures comprises entre 250 °C et 100 °C, nous avons constaté que la radioactivité de la surface était absolument négligeable et qu'en conséquence l'échange isotopique était total. On peut donc conclure que la réversibilité du phénomène d'adsorption n'est pas strictement limitée à la partie inclinée des isothermes mais se trouve encore vérifiée lorsque le palier est atteint tout au moins dans le domaine de température étudié.

Nous n'avons pas exploré de façon systématique la région des faibles concentrations en sulfure d'hydrogène qui caractérise le début des isothermes. Seules quelques données ont été obtenues sur les faces (111) et (100). Dans ce domaine la teneur résiduelle en soufre adsorbé n'évolue plus de façon régulière avec le pouvoir sulfurant du mélange gazeux mais se situe toujours entre le $\frac{1}{3}$ et le $\frac{1}{4}$ de celle qui correspond à la saturation, même pour des rapports de pression aussi faibles que 10^{-4} à 300 °C. En raison du manque de reproductibilité des résultats dans les limites précisées ci-dessus, ceux-ci n'ont pas été tous reportés sur les isothermes d'adsorption. Au cours de l'étude du système argent–soufre[1]), l'affinité plus grande pour le soufre des marches

monoatomiques associées à de faibles désorientations par rapport à un plan de grande densité atomique a été caractérisée aux pressions partielles les plus faibles en sulfure d'hydrogène. Une telle explication peut difficilement être retenue dans le cas présent car le nombre d'atomes de soufre fixé aux basses pressions est très supérieur au nombre de sites privilégiés présents sur une surface définie à mieux que 2° du plan de grande densité. On peut par contre penser que le début des isothermes traduit l'existence d'un état précurseur qui précèderait la formation d'un état plus dense conformément aux observations faites par la diffraction des électrons lents dans le système cuivre–soufre[2]).

L'étude approfondie de la partie inférieure des isothermes, qui permettrait de préciser la stabilité de cet éventuel état précurseur, est cependant délicate en raison des difficultés expérimentales liées à la réalisation et au contrôle de mélanges gazeux à très faibles teneurs en sulfure d'hydrogène.

L'étude de la forme des isothermes dans leur partie moyenne fournit des indications sur le type d'interaction entre atomes adsorbés. Si l'on se réfère à l'isotherme de Langmuir établie pour des interactions latérales nulles entre atomes adsorbés, la pente plus forte des isothermes observée sur les 3 faces traduit l'existence de forces attractives entre atomes adsorbés. Compte tenu des conclusions des études précédentes concernant notamment le système cuivre–soufre on peut penser que ces forces attractives résultent de la participation d'atomes métalliques à la liaison latérale, la phase adsorbée pouvant être considérée comme un véritable composé de surface.

Dans le système argent–soufre, le passage des faibles taux de recouvrement à la valeur à saturation s'effectue sur les faces les plus denses (111) et (100) de façon quasi instantanée pour une pression critique en sulfure d'hydrogène et de façon beaucoup plus progressive sur la face (110). Un type d'interprétation a été proposé par Bénard[11]) pour expliquer une telle différence. Elle consiste à admettre que sur les faces les plus denses le composé de surface formé à saturation est en fait une phase bidimensionnelle stoechiométrique alors que sur la face (110) le composé de surface présenterait des écarts à la stoechiométrie.

Dans le système or–soufre on n'observe pas, quelle que soit la face observée de transition brutale entre faibles et forts taux de recouvrement et l'argument adopté pour la face (110) de l'argent peut être généralisé aux trois faces de l'or. Il paraît cependant difficile de préciser la nature et à plus forte raison la concentration des défauts responsables des éventuels écarts à la stoechiométrie.

Les résultats expérimentaux permettent une évaluation des grandeurs thermodynamiques liées à la formation de la phase adsorbée en opérant comme précédemment[5]).

L'équilibre de chimisorption peut s'écrire:

$$(\text{Au–S})_{\tau\ \text{chimisorbé}} + \varepsilon\, H_2S \rightleftharpoons (\text{Au–S})_{\tau+\varepsilon\ \text{chimisorbé}} + \varepsilon\, H_2, \quad \varepsilon \ll \tau,$$

où $(\text{Au–S})_\tau$ représente la phase adsorbée pour un taux de recouvrement τ. La chaleur d'adsorption supposée constante dans le domaine de température étudié s'obtient par la relation de Van 't Hoff

$$\frac{(\Delta H)_\tau}{RT^2} = \frac{\mathrm{d}\log(pH_2S/pH_2)_\tau}{\mathrm{d}T}.$$

Pour atteindre la chaleur d'adsorption relative à la fixation non plus d'une mole d'H_2S mais d'une $\frac{1}{2}$ mole S_2, il faut tenir compte de la variation d'enthalpie relative à l'équilibre de formation du sulfure d'hydrogène

$$H_2 + \tfrac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons H_2S,$$

de l'ordre de -21 kcal mole^{-1} aux températures étudiées.

Les résultats sur les trois faces (111), (100) et (110) pour une valeur de $\tau = 50\%$ sont réunis sur le tableau 2.

TABLEAU 2

Face	$(\Delta H)_{\tau=50\%}$ fixation d'une mole H_2S (kcal)	$(\Delta H)_{\tau=50\%}$ fixation d'une $\frac{1}{2}$ mole S_2 (kcal)
(111)	$-(21 \pm 2)$	$-(42 \pm 2)$
(100)	$-(22 \pm 2)$	$-(43 \pm 2)$
(110)	$-(26 \pm 2)$	$-(47 \pm 2)$

Comme dans le cas de l'argent[1]), les différences entre les trois faces étudiés sont relativement faibles. On observe également une décroissance de la chaleur d'adsorption lorsque l'on passe de la face la moins dense à la face de grande densité qui peut s'interpréter par une diminution parallèle des forces de liaisons avec le substrat. Ces données ne permettent pas de prévoir l'arrangement des atomes de soufre; la saturation des différents plans cristallins ne peut s'expliquer ni par un arrangement compact d'atomes ou d'ions soufre, ni par une adsorption sur les sites de coordinence maximale des plans cristallins du métal. Nous avons donc entrepris l'étude de la structure de ces couches adsorbées à l'aide de la diffraction des électrons de haute énergie.

3. Étude structurale par diffraction des électrons de haute énergie

3.1. Introduction

Par cette technique, la structure de la couche d'adsorption du soufre sur le

cuivre a été étudiée récemment[12]) en tenant compte des quantités de soufre adsorbé déterminé par radiochimie. Dans le présent travail l'équilibre d'adsorption était réalisé aux températures de 100 °C ou 250 °C dans les conditions de formation d'une couche complète (palier supérieur de l'isotherme). Cet état d'adsorption était figé sous vide et l'observation était

Fig. 4a

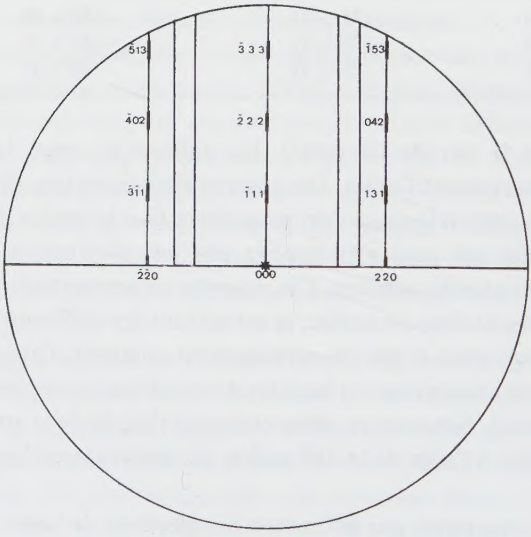


Fig. 4b

Fig. 4. Diagramme de diffraction obtenu sur la face (111) après adsorption du soufre, suivant l'azimut [112]. (a) expérimental; (b) théorique.

effectuée à température ambiante, la diffraction effectuée sous incidence rasante. Cette opération nécessite un passage à l'air, il semble que la structure n'en soit pas modifiée en raison de la stabilité des couches d'adsorption. La quantité de soufre, mesurée par dosage radiochimique, n'évolue pas en fonction de la durée de passage à l'air, nous pensons donc qu'il n'y a pas désorption dans l'atmosphère ambiante.

Sewell et Cohen[13]) ainsi que Mitchell, Simmons et Lawless[14]) ont montré que l'adsorption d'un gaz sur un métal peut être étudiée par la diffraction des électrons rapides sous incidence rasante. Le principe de l'interprétation des diagrammes a déjà été décrit[12]). Nous avons tenu compte en outre du nombre d'atomes de soufre engagés dans la couche déterminé à $\pm 5\%$. Nous avons supposé en outre que le soufre adsorbé était à l'origine des lignes de diffraction supplémentaires observées. Une méthode analogue a été utilisée au cours des études précédemment effectuées dans ce laboratoire par la diffraction des électrons lents[2–4]).

3.2. Face (111) de l'or

Le diagramme observé suivant l'azimut [112] de l'or est représenté sur la fig. 4. Les noeuds du plan (112) du réseau réciproque C.C. du métal subissent une élongation dans la direction perpendiculaire à la surface en raison de la faible pénétration du faisceau. Suivant l'azimut [110] le diagramme ne présente aucun phénomène de diffraction suplémentaire.

Le nombre d'atomes de soufre mesuré pour cet état d'adsorption est de $(7.4 \pm 0.2) \times 10^{14}/\text{cm}^2$. L'ensemble de ces données nous permet de proposer pour la couche d'adsorption le modèle structural représenté sur la fig. 5.

Le réseau de la phase superficielle est losange avec des angles de 86° et 94°. Le paramètre de la maille est (3.64 ± 0.04) Å correspondant à un nombre

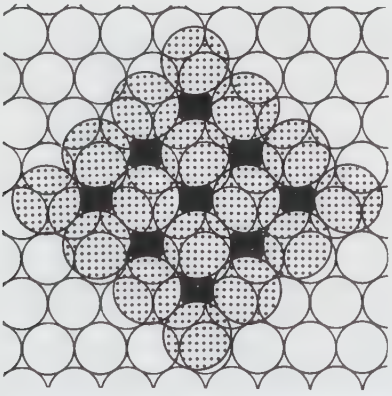


Fig. 5. Modèle proposé pour la couche d'adsorption formée sur la face (111).

de maille par unité de surface de $(7.5 \pm 0.1) \times 10^{14}/cm^2$, ce qui justifie le choix d'un atome de soufre par maille élémentaire.

Nous avons admis l'hypothèse déjà émise dans ce laboratoire et suggérée par l'étude thermodynamique selon laquelle la couche d'adsorption à saturation serait un véritable sulfure bidimensionnel formé à la fois d'ions sulfure et d'ions or. Pour respecter la symétrie du substrat, on doit envisager

Fig. 6a

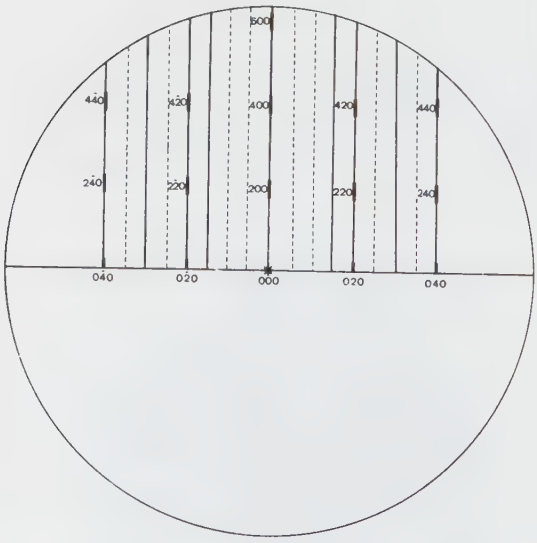


Fig. 6b

Fig. 6. Diagramme de diffraction obtenu sur la face (100) après adsorption du soufre, suivant l'azimut [100]. (a) expérimental; (b) théorique.

trois domaines qui se déduisent les uns des autres par des rotations de 60° autour d'un axe perpendiculaire à la surface. Un seul de ces domaines est représenté sur la fig. 5.

Sur le modèle nous avons adopté pour la stoechiométrie du sulfure bidimensionnel une valeur arbitraire simple, celle qui correspond à AuS.

Les diagrammes de diffraction obtenus sur des échantillons d'orientation (111) partiellement recouvert en soufre à 250 °C et 300 °C (taux de recouvrement supérieurs ou égal à $\frac{1}{2}$) sont identiques à ceux que l'on obtient pour la saturation complète si l'on néglige une certaine diminution dans l'intensité des raies supplémentaires. Ces observations sont à rapprocher des études précédentes effectuées par la diffraction des électrons lents sur le cuivre[2]) où pour un taux de recouvrement moyen en soufre il y a nucléation d'un sulfure bidimensionnel qui croît latéralement jusqu'au recouvrement total de la surface. Elles confirment tout au moins en partie l'hypothèse que nous avons formulée concernant le caractère mixte de la couche d'adsorption or–soufre et l'existence des forces attractives entre atomes de soufre adsorbés.

3.3 Face (100) de l'or

Le diagramme observé suivant l'azimut [100] de l'or (fig. 6) présente des lignes de diffractions supplémentaires situées au quart des lignes de diffractions dues à l'or. Suivant l'azimut [110] on note des lignes de diffractions supplémentaires à mi-distance de celles de l'or.

Le nombre d'atomes de soufre mesuré est de $(7.3 \pm 0.2) \times 10^{14}/\text{cm}^2$. Le modèle structural proposé (fig. 7) présente un réseau carré, les distances entre atomes de soufre étant de (3.64 ± 0.02) Å. Le nombre de mailles carrées est de $(7.45 \pm 0.05) \times 10^{14}/\text{cm}^2$. On peut donc conclure sans ambiguïté à l'existence d'un atome de soufre par maille carrée. Nous avons admis l'hypothèse

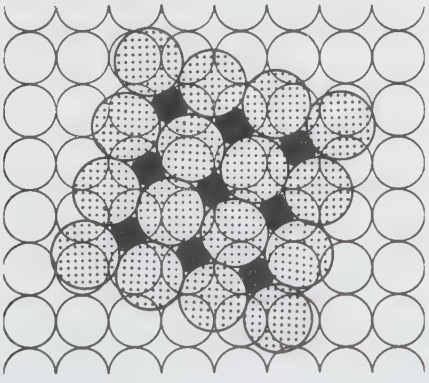


Fig. 7. Modèle proposé pour la couche d'adsorption formée sur la face (100).

d'un véritable sulfure bidimensionnel adsorbé avec les mêmes réserves que précédemment concernant la stoechiométrie. Dans les deux directions denses du composé bidimensionnel un atome de soufre sur cinq est en site quaternaire. Pour respecter la symétrie du substrat, on doit envisager deux domaines qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 90° autour d'un axe perpendiculaire à la surface.

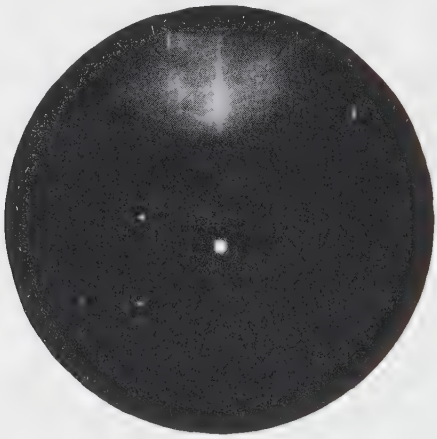


Fig. 8a

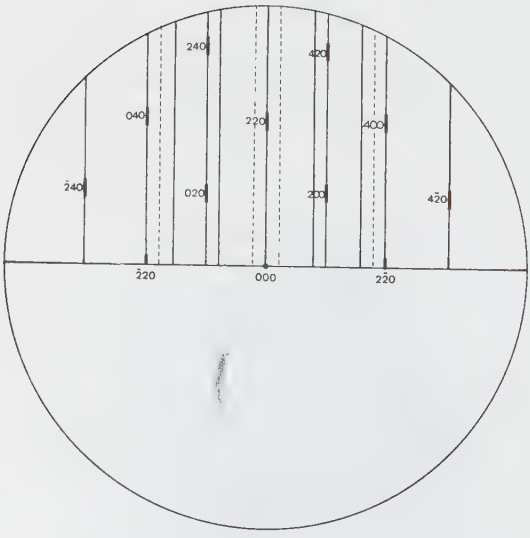


Fig. 8b

Fig. 8. Diagramme de diffraction obtenu sur la face (110) après adsorption du soufre, suivant l'azimut [001]. (a) expérimental; (b) théorique.

3.4 Face (110) de l'or

Suivant l'azimut [110] de l'or, le diagramme ne présente aucun phénomène de diffraction supplémentaire, le diagramme suivant l'azimut [001] (fig. 8) présente par contre des lignes de diffractions supplémentaires dues à la couche d'adsorption.

Le nombre d'atomes de soufre mesuré par unité de surface est de $(6.95 \pm 0.20) \times 10^{14}/\text{cm}^2$. Le modèle structural déduit de l'ensemble des résultats est représenté sur la fig. 9. Le réseau d'adsorption est rectangle,

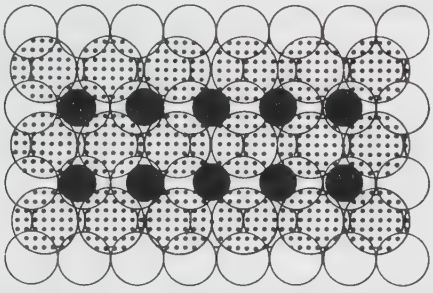


Fig. 9. Modèle proposé pour la couche d'adsorption formée sur la face (110).

les paramètres de la maille sont (3.60 ± 0.02) Å et 4.07 Å. Ceci correspond à un nombre de mailles rectangles de $(6.85 \pm 0.05) \times 10^{14}/\text{cm}^2$. On peut conclure à l'existence d'un atome de soufre par maille rectangle.

Les sillons de direction [110] du substrat orientent les rangées de grande densité en atomes de soufre et imposent entre elles la distance de 4.07 Å. L'hypothèse de la constitution d'un sulfure bidimensionnel peut être admis avec les mêmes réserves que précédemment concernant la stoechiométrie.

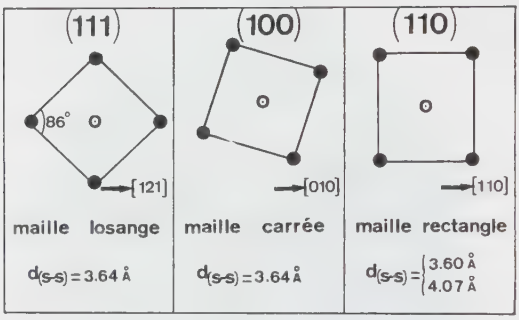
Dans la direction dense [110] en atomes de soufre, où un atome sur quatre est en site quaternaire, la distance soufre–soufre est exactement de 3.60 Å à température ambiante.

4. Discussion des résultats et conclusions

Le tableau 3 résume les résultats concernant les structures de la couche d'adsorption à saturation sur les trois faces denses de l'or. On peut admettre la formation en surface d'un même sulfure bidimensionnel plus ou moins déformé par les contraintes épitaxiques dues au substrat. Ce sulfure bidimensionnel possèderait une maille carrée, en l'absence de toute déformation. Ces déformations sont mineures sur la face (111) et n'affectent pas les distances soufre–soufre. Sur la face (110) on observe par contre des déformations

beaucoup plus nettes en raison de la structure particulière de cette face. On voit que la dilatation du paramètre de l'ordre de 12%, suivant la direction [100] ne peut être totalement compensée par une contraction suivant la direction perpendiculaire en raison vraisemblablement d'une certaine limite

TABLEAU 3



dans la compressibilité des atomes de soufre. On justifie ainsi à posteriori la valeur toujours plus faible obtenue sur la face (110) pour le nombre d'atomes adsorbés par cm^2 à saturation.

Cette tendance pour les atomes de soufre à s'organiser suivant un arrangement carré quelle que soit la symétrie de la face du substrat a été également observée sur le nickel[3]). Elle traduit vraisemblablement l'existence de liaisons latérales fortes métal–soufre dans le composé de surface et l'on peut penser que la contribution de ces liaisons à la chaleur d'adsorption est particulièrement marquée. Ceci peut expliquer dans une certaine mesure que les chaleurs d'adsorption sont assez peu influencées par l'orientation cristalline du substrat notamment sur les faces les plus denses (111) et (100).

La poursuite de ce travail au moyen de la diffraction des électrons lents que nous projettons d'entreprendre devrait permettre d'obtenir des éléments plus précis concernant le mécanisme de croissance de la couche d'adsorption du soufre sur l'or et de vérifier éventuellement le schéma réactionnel proposé dans le cas des systèmes soufre–métal étudiés antérieurement dans ce laboratoire[2, 3]).

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. Nous tenons à remercier le Professeur Bénard, les Docteurs Domange et Perdereau pour de nombreuses et fructueuses discussions.

Bibliographie

1) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabané-Brouty, Surface Sci. **3** (1965) 359.
2) J. L. Domange et J. Oudar, Surface Sci. **11** (1968) 124.
3) M. Perdereau et J. Oudar, Surface Sci. **20** (1970) 80.
4) J. Oudar et E. Margot, dans: *Structure et Propriètés des Surfaces Solides*, Colloque C.N.R.S. No. 187 (C.N.R.S., Paris, 1969) p. 123.
5) R. R. Ford et J. Pritchard, Chem. Commun. No. 7 (1968) 362.
6) H. Hirsch, A. de Cugnac, M. C. Gadet et J. Pouradier, Compt. Rend. (Paris) **263** (1966) 1328.
7) E. Bechtold, Ber. Bunsenges. **70** (1966) 713.
8) M. Kostelitz et J. Oudar, Compt. Rend. (Paris) **271** (1970) 1205.
9) N. Barbouth et J. Oudar, Bull. Soc. Chim. Franc. No. 1 (1968) 895.
10) R. M. Fisher et M. J. Marcinkowski, Phil. Mag. **6** (1961) 1385.
11) J. Bénard, Catalysis Rev. **3** (1969) 93.
12) B. Werlen et J. Oudar, J. Crystal Growth **9** (1971) 47.
13) P. Sewell et M. Cohen, dans: *Surfaces and Interfaces*, Vol. I, Eds. J. J. Burke, N. L. Reed et V. Weiss (Syracuse University Press, 1967).
14) G. W. Simmons, D. F. Mitchell et K. R. Lawless, Surface Sci. **8** (1967) 130.

SURFACE SCIENCE 34 (1973) 431–449 © North-Holland Publishing Co.

ÉTUDE PAR LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS LENTS ET LA SPECTROSCOPIE AUGER DE L'ADSORPTION DU SOUFRE SUR L'OR

M. KOSTELITZ, J. L. DOMANGE et J. OUDAR

Université de Paris VI, École Nationale Supérieure de Chimie, 11 Rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e, France

Received 12 July 1972

A study has been made of the adsorption of sulphur on the (111), (100) and (110) faces of gold using LEED and AUGER spectroscopy combined with a radioactive tracer technique employing ^{35}S. The content of the surface unit mesh can thus be determined. A preliminary adsorption state with localization of sulphur atoms at sites of maximum coordination of the metal is observed. This state is transformed by reconstruction into a surface compound, or adsorbed two-dimensional sulphide. The results are compared with previous results from HEED and experiments of reversible chemisorption. On the (110) face the equilibrium between different adsorbed phases of sulphur is studied under conditions for which sulphur dissolution or evaporation is negligible. A temperature-coverage diagram is determined which shows the regions where sulphur is present at equilibrium in one or two phases.

1. Introduction

L'adsorption du soufre sur les faces de bas indices d'un certain nombre de métaux[1]): argent, cuivre, nickel, fer a fait l'objet de travaux antérieurs dans ce laboratoire. L'utilisation de soufre marqué au ^{35}S permet le dosage précis en surface des quantités adsorbées au moyen de la mesure du rayonnement β qu'il émet. Parmi les métaux, l'or occupe une place particulière en raison de l'absence de chimisorption de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaire à température ambiante[2]).

Nous avons utilisé deux approches expérimentales dans l'étude du système or–soufre. La première consiste à réaliser des conditions réversibles pour l'adsorption et à étudier les équilibres qui s'établissent à température constante entre la phase adsorbée et une atmosphère gazeuse constituée de mélanges hydrogène–sulfure d'hydrogène, nous avons ainsi tracé les isothermes d'adsorption du soufre sur les faces (111), (100) et (110) de l'or entre 100 °C et 350 °C[3]). Comme pour les autres systèmes soufre–métal, nous avons constaté que pour les pressions partielles en sulfure d'hydrogène les plus élevées, le poids de soufre fixé par unité de surface atteint une valeur

maximale indépendante de la température. Les résultats expérimentaux nous ont permis une évaluation des grandeurs thermodynamiques liées à la formation de la phase adsorbée.

L'approche complémentaire a consisté à étudier la distribution des espèces adsorbées au moyen de la diffraction des électrons rapides sous incidence rasante. Nous avons caractérisé les structures de la couche d'adsorption à saturation (palier supérieur des isothermes) sur les trois faces denses de l'or[3]). Nous avons admis la formation en surface d'une même sulfure bidimensionnel plus ou moins déformé par les contraintes épitaxiques dues au substrat, ce sulfure bidimensionnel possèderait une maille carrée en l'absence de toute déformation.

Le présent travail réalisé au moyen de la diffraction des électrons lents et de la spectroscopie Auger est une approche plus fine du mécanisme de formation et de croissance de la couche d'adsorption du soufre sur l'or. Nous rappellerons les résultats obtenus antérieurement sur les systèmes cuivre–soufre[4]) et nickel–soufre[5]). Dans une étape initiale le soufre se fixe sur les sites d'adsorption du métal, puis il y a reconstruction de la surface du métal et nucléation d'un sulfure bidimensionnel adsorbé. La différence essentielle entre ces deux systèmes vient de la nature des liaisons latérales dans les sulfures bidimensionnels, à tendances ioniques dans le cas cuivre–soufre et fortement covalentes dans le cas du nickel–soufre.

2. Formation et croissance de la couche d'adsorption du soufre sur l'or

2.1. Méthodes expérimentales

L'appareil de diffraction utilisé (Varian) permettait de réaliser des pressions de quelques 10^{-10} Torr. Il était muni d'un sas relié directement au dispositif de rentrée de gaz réactifs permettant de réaliser sur l'échantillon des pressions aussi élevées que la pression atmosphérique, tout en conservant dans le reste de l'enceinte de diffraction une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr. Les surfaces monocristallines étaient initialement polies électrolytiquement, traitées à 700 °C sous hydrogène purifié pendant 2 h puis introduites dans le diffractographe. Elles étaient ensuite nettoyées par des bombardements d'ions argon et des traitements thermiques sous ultra-vide. Les réactions d'adsorption étaient faites à l'aide de sulfure d'hydrogène marqué au soufre ^{35}S. A l'issue de chaque expérience l'échantillon recouvert de la couche d'adsorption était sorti puis placé dans un dispositif de comptage et l'activité superficielle mesurée. La méthode d'interprétation des diagrammes a été décrite par l'un de nous[6]), elle nécessite la connaissance de la surface moyenne occupée par un atome de soufre et n'est basée que sur la position et non l'intensité des taches de diffraction.

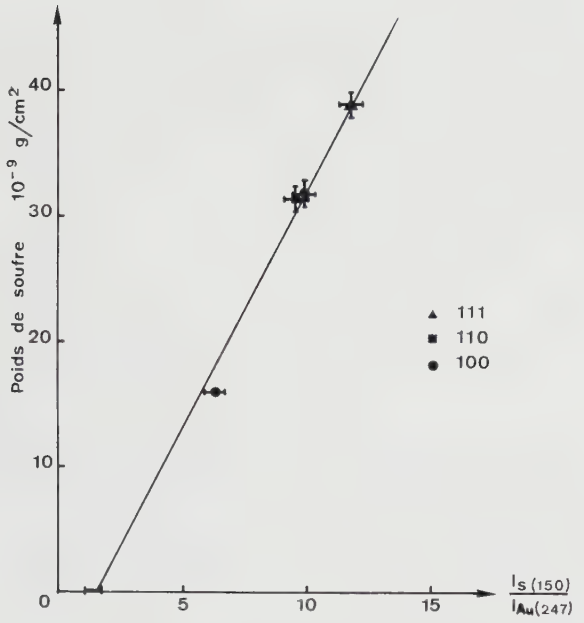


Fig. 1. Courbe d'étalonnage Auger. Elle ne passe pas par l'origine en raison d'un pic or à 150 V.

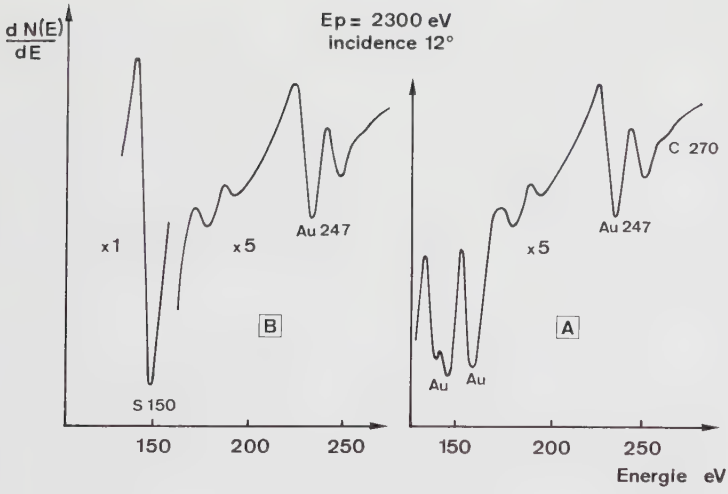


Fig. 2. (A) Spectre Auger d'une surface exempte de contamination. (B) Spectre Auger d'une surface recouverte d'une monocouche de soufre.

Le contrôle de la composition chimique des surfaces était réalisé par spectroscopie Auger suivant la méthode du champ retardateur an moyen de la méthode mise au point par Perdereau dans le cas du système nickel–soufre[7]). Nous avons effectué un étalonnage (fig. 1) en mesurant le rapport des intensités Auger du soufre à 150 V et de l'or à 247 V. Ces rapports $I_S(150)/I_{Au}(247)$ sont proportionnels, dans les limites expérimentales, aux poids de soufre déterminés par la mesure de la radioactivité superficielle des échantillons après sortie du diffracteur. Par cette méthode nous avons "in situ" la mesure de la quantité de soufre adsorbé au cours des différentes étapes de la réaction d'adsorption, depuis la surface exempte de contamination jusqu'à son état de saturation (fig. 2). Nous n'avons au cours de cette réaction jamais identifié par spectroscopie Auger d'autres impuretés que le soufre.

Nous avons mesuré parallèlement l'intensité des taches de diffraction à l'aide d'un photomètre et étudié la dépendance thermique de taches caractéristiques de la face propre et couverte de soufre adsorbé pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons lents incident. Les mesures étaient effectuées au refroidissement et point par point au chauffage. Le fond continu Io était mesuré à côté de la tache à une distance égale au diamètre de la tache. Les courbes sont portées en $\log(I-I_0)=f(T)$. La température de l'échantillon était mesurée à l'aide d'un thermocouple soudé sur une sole en or sur laquelle reposait l'échantillon. L'erreur estimée sur la température de surface est de l'ordre de $\pm 5\,^{\circ}C$.

2.2 Adsorption sur la face (100) de l'or

Après plusieurs cycles de bombardement par des ions argon et de traitements sous ultra-vide à 600 °C, la face (100) de l'or présente la structure complexe $p(5\times 20)$. Cette structure précédemment observée[8]) semble caractéristique de la face (100) propre, si l'on se réfère au spectre Auger où aucun contaminant superficiel n'est décelable. Nous avons également constaté que cette structure se transforme réversiblement en $p(1\times 1)$ (réseau normal) à 800 °C[8]). Il a été suggéré[8]) que la structure $p(5\times 20)$ est due à une couche hexagonale d'atomes de métal en épitaxie sur le réseau normal du substrat.

Sous de faibles pressions de sulfure d'hydrogène (10^{-8} à 10^{-5} Torr) pendant 2 à 3 minutes, le contraste du diagramme de diffraction diminue faiblement bien que la quantité de soufre fixé reste inférieure à 10^{-9} g/cm^2. A température ambiante, sous une pression de 10^{-3} Torr de sulfure d'hydrogène pendant quelques minutes apparaissent les taches caractéristiques du diagramme $p(2\times 2)$. Après un traitement de quelques minutes sous ultra-vide à 100–200 °C, les taches de cette structure $p(2\times 2)$ sont bien définies.

Pour cette première étape d'adsorption à partir de la surface propre $p(5\times20)$, il suffit de 2 à 3×10^{-9} g/cm^2 de soufre pour faire disparaître le diagramme $p(5\times20)$ au profit d'un diagramme $p(2\times2)$ très peu intense. Il semble que le soufre stabilise des domaines de structure $p(1\times1)$ du substrat sur lesquels se forme la structure $p(2\times2)$ du soufre. On peut en déduire que la structure $p(2\times2)$ est en site sur une face (100) normale à maille carrée. En poursuivant le traitement d'adsorption le poids de soufre mesuré par spectroscopie Auger atteint 16×10^{-9} g/cm^2. Cette valeur correspond à la structure $p(2\times2)$ complète de maille carrée avec une distance minimale soufre–soufre de 5.76 Å.

Tableau 1

Face propre $p(5\times20)$	$p(2\times2)$	$c(2\times2)$ S.B.A. I	$p(6\times6)$	$c(4\times4)$ S.B.A. II
d(S–S) (Å) Maille carrée	5.76	4.07	3.80	3.64
Poids de soufre (g/cm^2) pour les structures proposées	16×10^{-9}	32×10^{-9}	37×10^{-9} mesure Auger	40.1×10^{-9}
Température (°C) de désorption sous vide à ±10°C	450	250	200	200

A ce stade, la réaction est bloquée même sous de très fortes pressions de sulfure d'hydrogène. En réalisant une atmosphère consituée de quelques 10^{-3} Torr de sulfure d'hydrogène dilué dans 5×10^{-1} Torr d'hydrogène à des températures comprises entre 100 °C et 200 °C, on peut faire à nouveau évoluer la réaction. Celle-ci est caractérisée par l'apparition successive des diagrammes $c(2\times2)$, $p(6\times6)$ et $c(4\times4)$. Ces structures présentent une maille carrée (tableau 1) et le passage de l'une à l'autre s'opère par rotation et contraction de la maille. Le diagramme $p(6\times6)$ ne peut pas s'expliquer par un arrangement carré et non centré d'atomes de soufre compte tenu du recouvrement expérimental déduit de la mesure Auger de l'ordre de 37×10^{-9} g/cm^2. En outre il coexiste toujours avec les diagrammes $c(2\times2)$ et $c(4\times4)$. On peut l'interpréter comme un état de transition constitué de micro-domaines $c(2\times2)$ et $c(4\times4)$.

Les courbes de la figure 3 illustrent le comportement thermique des différentes structures. On voit que la courbe caractéristique de la structure $p(2\times2)$ est nettement différente des autres. Elle traduit un désordre qui dans la gamme de température 100–350 °C se superpose à l'effet purement vibrationnel. Par contre les autres structures sont caractérisées dans tout

leur domaine de stabilité par une relation linéaire entre $\log(I-I_0)$ et T conformément à la loi de Debye. En se basant uniquement sur ce critère on peut, en première approximation, considérer la $p(2\times2)$ comme un fluide bidimensionnel et les autres états comme des solides cristallisés.

La stabilité thermique de ces états successifs a été précisée au moyen de leur température de désorption sous ultra-vide (tableau 1), cette température de désorption étant la température minimale au delà de laquelle les taches caractéristiques d'une structure disparaissent au bout de cinq minutes environ. On constate que la structure $p(2\times2)$ se distingue des autres par une température de désorption plus élevée 450 °C au lieu de 200–250 °C.

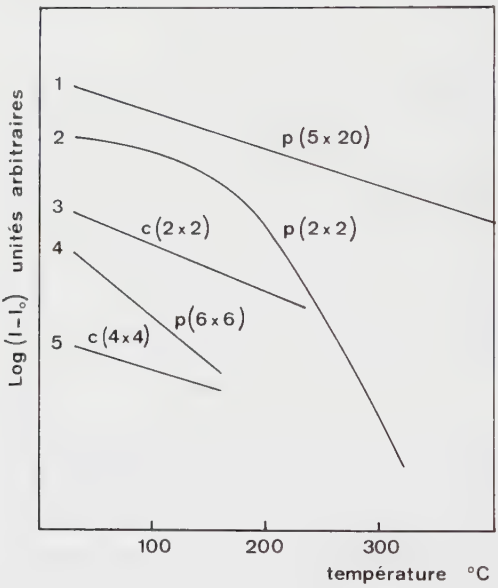


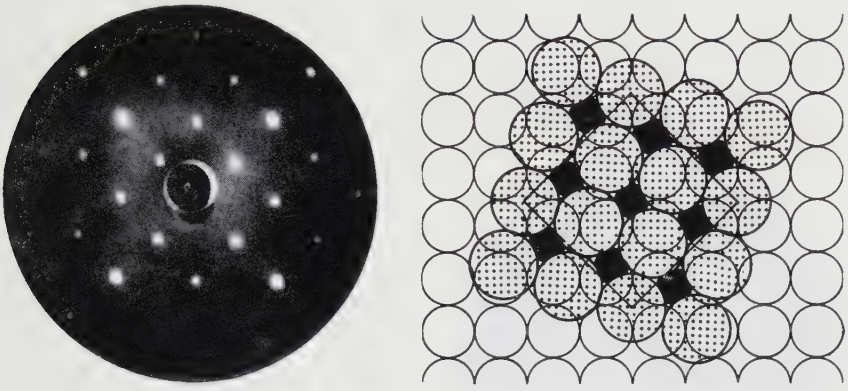
Fig. 3. Dépendance thermique des structures observées sur la face (100): (1) tache 00, 25 eV (2) tache $\frac{1}{2}$ 0, 30 eV (3) tache $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 43 eV (4) $\frac{1}{3}$ 0, 27 eV (5) tache $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, 24 eV.

Ainsi un traitement sous ultra-vide à 220 °C pendant quelques minutes fait disparaître les taches de la structure $c(4\times4)$ au profit de celles de la $c(2\times2)$, de même à 270 °C les taches de la structure $c(2\times2)$ au profit de celles de la $p(2\times2)$.

Les différences très nettes de comportement thermique entre la $p(2\times2)$ et les deux structures suivantes traduisent un changement radical dans la nature de la liaison soufre–métal lorsque l'on passe de cette structure aux suivantes. Il est important de souligner que cette transformation ne peut s'opérer qu'à la faveur d'une augmentation considérable de la pression

du gaz réactif et exige la présence d'hydrogène qui agit vraisemblablement en tant que catalyseur.

Conformément à une hypothèse déjà émise dans ce laboratoire[4,5]) on peut considérer que les structures $c(2\times2)$ et $c(4\times4)$ correspondent à de véritables sulfures bidimensionnels adsorbés (S.B.A.) formés à la fois d'ions sulfure et d'ions or. Dans la structure $c(2\times2)$ (S.B.A. I) tous les atomes de



4 a. 4 b.

Fig. 4. (a) Diagramme $c(4\times4)$ sur Au(100); (b) modèle proposé pour la structure $c(4\times4)$.

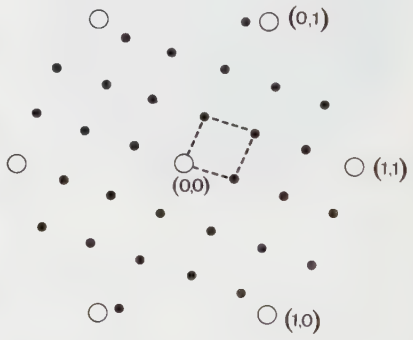
soufre sont en sites alors que dans la structure $c(4\times4)$ (S.B.A. II) les relations d'épitaxie avec le substrat sont plus complexes. Le modèle proposé pour la structure $c(4\times4)$ déduit du diagramme (fig. 4a) compte tenu de la concentration superficielle en soufre mesurée in situ de $(40\pm2)\times10^{-9}$ g/cm^2 est représenté sur la figure 4b. Sur le modèle nous avons adopté une stoechiométrie arbitraire simple, celle qui correspond à AuS. La valeur théorique du diagramme $c(4\times4)$, correspondant à la saturation de la face (100) par le soufre, est compatible avec la mesure Auger d'une part et d'autre part avec la valeur de $(39\pm1)\times10^{-9}$ g/cm^2 pour le poids de soufre adsorbé correspondant au palier supérieur des isothermes d'adsorption établies par ailleurs[3]).

2.3. Adsorption sur la face (111) de l'or

La face (111) de l'or présente le diagramme $p(1\times1)$, l'exposition au sulfure d'hydrogène ne donne lieu à aucun diagramme de diffraction autre que $p(1\times1)$ même à des pressions de quelques 10^{-2} Torr à toute température. Par spectroscopie Auger nous décelons une concentration superficielle en soufre de l'ordre de 15×10^{-9} g/cm^2. Sous quelques 10^{-3} Torr d'hydrogène sulfuré dilué dans 5×10^{-1} Torr d'hydrogène à des températures de 100 à

200 °C, la quantité de soufre adsorbé augmente jusqu'à la valeur à saturation de 39×10^{-9} g/cm^2, le diagramme de diffraction est alors très flou. L'exposition de la face (111) à de tels mélanges pendant plusieurs heures permet la cristallisation du composé de surface et l'obtention d'un diagramme dont les taches sont très fines (fig. 5a). Cette structure présente une pseudo-maille de coïncidence de surface 70 Å^2 (fig. 5b). Un remplissage à 5 atomes de cette maille losange donne un poids de soufre de $(38 \pm 2) \times 10^{-9}$ g/cm^2. Cette valeur est en accord avec la mesure Auger in situ de $(39 \pm 2) \times 10^{-9}$ d'une part et d'autre part avec la valeur expérimentale de $(39.5 \pm 1) \times 10^{-9}$ correspondant au palier supérieur des isothermes d'adsorption[3]). L'interprétation du diagramme fait appel à trois domaines qui se déduisent les

5 a.



5 b.

Fig. 5. (a) Diagramme du composé à saturation (S.B.A. II) sur Au(111) (b) diagramme S.B.A. II, un seul domaine est représenté (en pointillé la pseudo-maille de coïncidence), (○) métal, (●) tache supplémentaire.

uns des autres par des rotations de 60° autour d'un axe perpendiculaire à la surface, nous sommes donc en présence d'un composé à symétrie d'ordre deux. Cependant en raison de la complexité du diagramme nous ne sommes pas en mesure de préciser davantage la structure de ce composé. Les comportements thermiques de la face propre et du composé à saturation sont représentés sur la figure 6. Ce composé présente une dépendance thermique du type d'un sulfure bidimensionnel adsorbé (S.B.A. II).

Cette structure stable sous ultra-vide jusqu'à 250 °C, disparaît ensuite irréversiblement. Elle ne donne lieu à aucune autre structure lorsque la quantité de soufre en surface décroît progressivement de 40×10^{-9} g/cm^2 (mesure Auger in situ) jusqu'à l'obtention d'une surface rendue exempte de soufre par traitement thermique de 250 °C à 600 °C sous ultra-vide. L'absence

de structure décelable, correspondant à une adsorption en site, peut être attribuée à la très grande mobilité du soufre sur cette face; cette mobilité exclue aux faibles taux de recouvrement l'existence de liaisons fortes tant entre les atomes de soufre et le substrat qu'entre les atomes de soufre

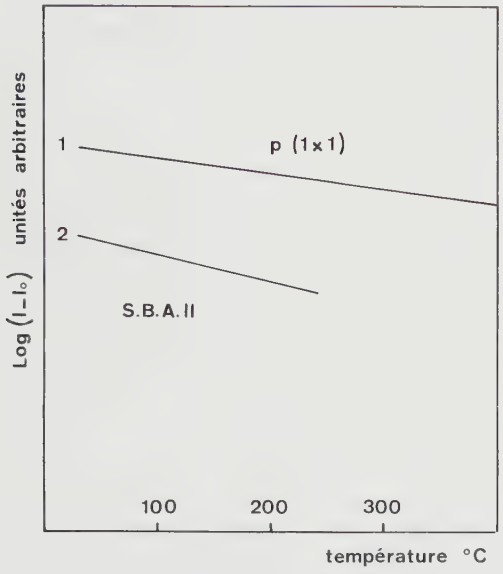


Fig. 6. Dépendance thermique des structures observées sur la face (111): (1) tache 00, 15 eV; (2) tache *ab*, 43 eV.

eux-mêmes. On peut considérer que les structures à bas taux de recouvrement sont dans un état fondu sur la surface. Seul le composé à saturation est cristallisé en raison de liaisons fortes entre les atomes de soufre et les atomes d'or dans la monocouche.

2.4. Adsorption sur la face (110) de l'or

La face (110) de l'or fait l'objet d'une étude plus approfondie. Dans une première partie nous décrirons d'un point de vue phénoménologique les différents états d'adsorption. La seconde partie sera consacrée à l'étude des équilibres entre ces états d'adsorption sur la surface (110) et à l'établissement d'un diagramme de phases bidimensionnelles.

La face (110) présente un diagramme de diffraction $p(1\times2)$ en l'absence de toute contamination décelable par spectroscopie Auger. Cette structure anormale déjà observée par d'autres auteurs[8]) se transforme réversiblement en structure normale $p(1\times1)$ à $580\pm10\,^{\circ}C$. Sur la figure 7 est représentée

la dépendance thermique des taches (0, 0) et (0, $\frac{1}{2}$) de la p(1×2). A température ambiante sous une pression de 10^{-3} Torr de sulfure d'hydrogène, l'adsorption de soufre se manifeste par un diagramme c(4×2) dont les taches sont allongées dans la direction [01], un chauffage de quelques

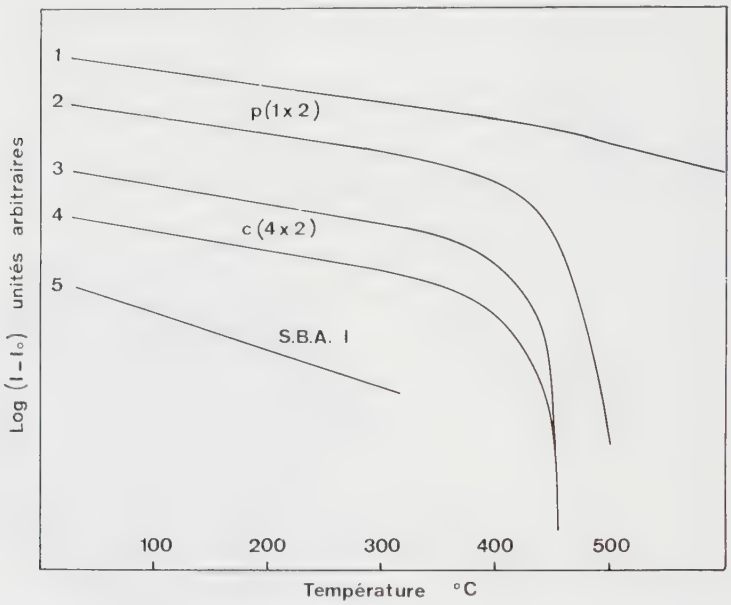
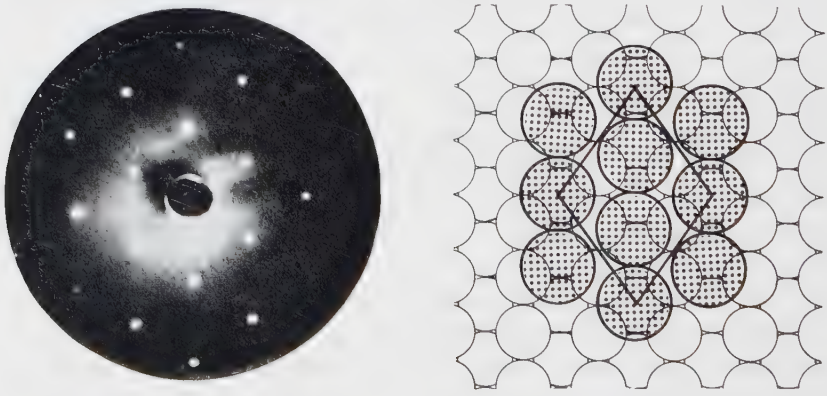


Fig. 7. Dépendence thermique des structures observées sur la face (110): (1) tache 00, 15 eV, p(1 × 2); (2) tache $0\frac{1}{2}$, 15 eV, p(1 × 2); (3) tache $\frac{1}{4}\frac{1}{2}$, 25 eV, c(4 × 2); (4) tache $\frac{1}{2}0$, 25 eV, c(4 × 2); (5) tache *ab*, 49 eV, S.B.A. I.



8 a. 8 b.

Fig. 8. (a) Diagramme c(4 × 2) sur Au(110); (b) modèle proposé pour la structure c(4 × 2).

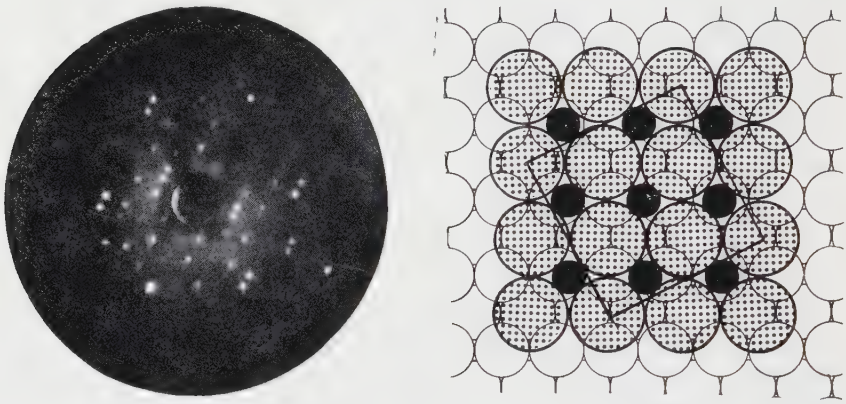
minutes à 100°C donne une bonne définition de toutes les taches (fig. 8a). Le modèle proposé à partir de ce diagramme est représenté sur la figure 8b. Les distances soufre–soufre qui lui correspondent sont respectivement de 3.84 Å et de 4.50 Å avec une concentration superficielle théorique maximale en soufre de 34×10^{-9} g/cm^2. Dans la direction [10] un atome de soufre sur trois peut être positionné en site. La mesure in situ par spectroscopie Auger des quantités de soufre adsorbé nous permet de proposer un mécanisme de croissance de cette première étape d'adsorption (tableau 2).

TABLEAU 2

Quantité de soufre adsorbé (10^{-9} g/cm^2) à température ambiante	0 à 4	4 à 18	18 à 28
Structures observées	$p(1 \times 2)$	$p(1 \times 2) + c(4 \times 2)$	$c(4 \times 2)$

La structure de la face propre est $p(1 \times 2)$, l'adsorption de soufre se traduit par des domaines de structures $c(4 \times 2)$. Nous pensons qu'au début de la réaction (quantité de soufre adsorbé: 0 à 4×10^{-9} g/cm^2) le soufre stabilise des domaines de structure $p(1 \times 1)$ du substrat sur lesquels se forme la structure $c(4 \times 2)$ de soufre. Pour une quantité de soufre adsorbé de 4 à 18×10^{-9} g/cm^2 la proportion de $p(1 \times 2)$ diminue progressivement jusqu'à sa disparition complète alors qu'augmente progressivement la proportion de $c(4 \times 2)$ qui reste la seule structure visible. Au delà de 18×10^{-9} g/cm^2 l'écart, entre la valeur théorique maximale (34×10^{-9} g/cm^2) correspondant au remplissage complet par le soufre de la structure $c(4 \times 2)$ et la valeur réelle mesurée, qui traduit le déficit en soufre de cette structure, diminue ensuite progressivement jusqu'à une concentration superficielle en soufre de 28×10^{-9} g/cm^2. A ce stade l'apport en sulfure d'hydrogène à une température entre 100 et 200°C donne un diagramme (fig. 9a) caractéristique d'un composé que nous appellerons S.B.A. I, puis d'un diagramme très complexe dont les taches correspondant au métal sont dédoublées et se déplacent dans la direction [01] en fonction de la tension d'accélération. Comme pour la face (100) ce n'est qu'en présence d'un mélange de quelques 10^{-3} Torr de sulfure d'hydrogène dilués dans 5×10^{-1} Torr d'hydrogène à 100–200°C que le recouvrement total de la surface par cette dernière structure est obtenu. Les taches supplémentaires dues au soufre sont dédoublées, nous n'avons pu obtenir une bonne définition de ces taches ni par des temps de réactions très longs (de l'ordre de 15 h) ni par des traitements thermiques sous vide ou sous hydrogène. La concentration maximale en soufre correspondant à cette structure mesurée par spectroscopie Auger est de $(41.5 \pm 2) \times 10^{-9}$ g/cm^2.

La dépendance thermique de la structure c(4×2) et du S.B.A. I (fig. 7) est conforme à l'hypothèse formulée pour un état d'adsorption non reconstruit dans le cas de la structure c(4×2) et d'un composé bidimensionnel adsorbé dans le cas de la structure S.B.A. I. La maille de ce sulfure bidimensionnel (S.B.A. I) est pseudo-carrée de distance soufre–soufre 4.03 Å



9 a. 9 b.

Fig. 9. (a) Diagramme S.B.A. I sur Au(110); (b) modèle proposé pour la structure S.B.A. I.

et 4.15 Å, le poids de soufre pour le modèle proposé (fig. 9b) est de 31.8 $\times 10^{-9}$ g/cm^2. Dans cette structure les atomes de soufre sont alignés dans la direction [10] avec un espacement de 4.03 Å. Nous avons interprété le diagramme de diffraction du S.B.A. I par deux domaines qui se déduisent l'un de l'autre par symétrie (seul un domaine est représenté sur la figure 9b).

La structure à saturation présente un diagramme très complexe. Il peut

Tableau 3

Face propre p(1 × 2)	c(4 × 2)	S.B.A. I	Structure à saturation S.B.A. II
d(S–S) (Å)	3.84 4.50	4.03 4.15	
Poids de soufre (g/cm^2) pour les structures proposées	34.0×10^{-9}	31.8×10^{-9}	41.5×10^{-9} mesure Auger
Température (°C) de désorption sous vide à ± 10 °C	500	350	300

s'interpréter comme résultant d'un micro-facettage du substrat avec adsorption d'un sulfure bidimensionnel II sur ces facettes. Ni l'orientation, ni la structure de ce sulfure bidimensionnel II n'ont pu être déterminées en raison du manque de définition et de la complexité du diagramme.

Jusqu'à présent, nous avons décrit l'évolution de l'adsorption du soufre sur la face (110) et les états d'adsorption observés à température ambiante (tableau 3). L'étude de ces états d'adsorption en fonction de la température conduit à l'établissement d'un diagramme de phase.

2.5. Diagramme de phases sur la face (110) de l'or

L'un de nous[9]) a montré qu'il est possible d'établir de véritables diagrammes d'équilibre entre phases bidimensionnelles. La méthode consiste à réaliser une concentration superficielle déterminée en soufre, à se placer dans des conditions de température où il n'y a ni désorption, ni dissolution de cet élément. L'étude de la ou des phases présentes est faite lorsque la surface a été mise en équilibre à une température déterminée. Le comportement réversible des transformations observées pour des variations répétées de la température indique bien la présence sur la surface de véritables équilibres bidimensionnels.

Nous avons vérifié antérieurement[3]) que la solubilité du soufre dans l'or est totalement négligeable dans le domaine de température et de potentiel chimique de cette étude.

La face (110) de l'or se prêtait plus particulièrement à l'étude des changements de phases en raison de la plus grande stabilité des structures d'adsorption précédemment décrites (tableau 3), stabilité qui permet d'obtenir un plus grand domaine de température dans lequel les conditions de réversibilité sont effectives. Utilisant conjointement les techniques de diffraction, de mesure Auger in situ et de mesure du comportement thermique des intensités des taches de diffraction, nous avons déterminé les domaines d'existence et de coexistence des phases bidimensionnelles adsorbées (fig. 10). La concentration superficielle globale en soufre était mesurée par spectroscopie Auger (courbe d'étalonnage, fig. 1). A chaque mesure de comportement thermique d'une tache de diffraction caractéristique d'une structure était associée la concentration globale en soufre de la surface. Dans un domaine biphasé, nous pouvions vérifier ainsi, par mesure Auger avant et après traitement thermique, qu'il n'y avait eu ni adsorption, ni désorption mais équilibre entre phases adsorbées.

Les différentes méthodes de dépouillement des courbes expérimentales $I=f(T)$ feront l'objet d'une prochaine publication. Nous nous limiterons volontairement dans cet article à la description du diagramme de phases obtenu (fig. 10).

Contrairement à la face (100) de l'or où la structure complexe $p(5\times20)$ de la face propre présente un domaine d'existence très restreint (inférieur à 3×10^{-9} g/cm^2 à toute température), la structure $p(1\times2)$ de face propre (110) peut encore exister pour une concentration en soufre égale à la demi-saturation.

La transition $p(1\times2)\rightleftharpoons c(4\times2)$ présente un domaine biphasé très large en concentration. Dans le domaine biphasé, nous avons observé une légère hystérésis dans le comportement des intensités diffractées (cette hystérésis n'a pas été reportée sur le diagramme de phases). Nous avons mis en évidence une température critique de 460 °C au dessus de laquelle le

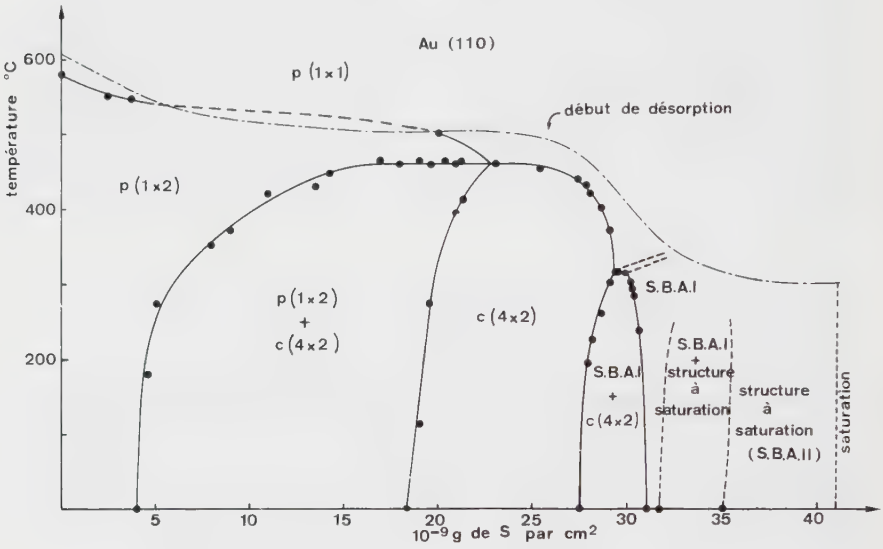


Fig. 10. Diagramme d'équilibre de phases.

domaine biphasé n'existe plus. Cette température correspond à un point triple. L'existence du domaine biphasé indique que la transition $p(1\times2)\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons c(4\times2)$ est du premier ordre.

Le domaine biphasé S.B.A. I + $c(4\times2)$ présente à 315 °C un palier horizontal qui correspond à un point triple et des bords presque verticaux de concavités opposées. Ce domaine biphasé caractérise la transition du premier ordre entre la structure reconstruite (S.B.A. I) et la structure non reconstruite $[c(4\times2)]$, son domaine d'existence est très restreint en concentration.

La transition S.B.A. I$\rightleftharpoons p(1\times1)$ est difficilement concevable autrement

que du premier ordre. Cette transition nécessite donc l'existence d'un domaine biphasé que nous représentons en pointillés (en effet, il n'a pas été possible de le mettre en évidence).

De même nous avons observé un domaine biphasé S.B.A. I + structure à saturation (S.B.A. II), mais nous n'avons pu faire de mesures précises en raison du manque de définition et du manque d'intensité des taches de diffraction.

Le mécanisme de formation et de croissance de la couche d'adsorption peut-être explicité plus précisément à l'aide de ce diagramme d'équilibre de phases. Sur la surface propre $p(1\times 2)$, le soufre s'adsorbe au hasard puis, pour des concentrations superficielles suffisantes, donne lieu à une autre structure $c(4\times 2)$ qui croît en ilots. Ainsi à température constante une augmentation de la concentration en soufre se traduit par la croissance des ilots de $c(4\times 2)$ au détriment de la $p(1\times 2)$. Ensuite, un large domaine monophasé correspond à l'existence de la $c(4\times 2)$ seule. Ce domaine permet d'apprécier les limites de composition de cette structure qui présente toujours un déficit en soufre. L'apparition d'un nouveau domaine biphasé est due à la formation d'un premier sulfure bidimensionnel qui croît en ilots jusqu'à recouvrir toute la surface. L'étape finale, qui correspond à la saturation, peut être attribuée à la formation d'un second sulfure bidimensionnel en épitaxie sur une surface facettée d'or.

Ce diagramme de phases décrit l'état d'équilibre superficiel du soufre sur la surface (110) de l'or. La réversibilité des transformations étudiées permet donc d'affirmer que ce diagramme est la projection de l'équation d'état du système bidimensionnel étudié sur le plan des coordonnées température et recouvrement de la surface. La section de cette surface à température constante peut être comparée dans les limites qui seront précisées plus loin à une isotherme d'adsorption.

3. Discussion des résultats

Il paraît logique, au moins en ce qui concerne les débuts d'adsorption de dissocier le cas des faces (100) et (110) qui présentent des structures anormales lorsqu'elles sont propres de celui de la face (111).

Sur les faces (100) et (110) l'adsorption du soufre a pour conséquence de détruire la structure caractéristique de la face propre et tout se passe comme si l'adsorption avait lieu sur une face (100) et (110) normale. On constate, comme on pouvait s'y attendre, que la quantité minimale de soufre adsorbé pour laquelle la structure disparaît totalement est d'autant plus faible que sa maille caractéristique est plus grande: 2 à 3×10^{-9} g/cm^2 pour la structure $p(5\times 20)$, 18×10^{-9} g/cm^2 pour la structure $p(1\times 2)$.

A la vue des résultats obtenus sur la face (100) une première conclusion s'impose. Dans cette première étape d'adsorption, il semble que le soufre ait une nette préférence pour une adsorption sur des sites de symétrie quaternaire plutôt que les sites de symétrie ternaire présents sur la face propre. Le fait que l'on n'observe, tout au moins dans les conditions de température des expériences, aucune adsorption en site sur la face (111), traduit bien la difficulté pour le soufre de s'accommoder d'un site ternaire de l'or.

Sur les faces (100) et (110) à partir de ce premier état d'adsorption on assiste à la nucléation d'une nouvelle phase que l'on peut considérer comme un sulfure bidimensionnel. L'arrangement des atomes de soufre dans ce sulfure (S.B.A. I) est en première approximation identique sur ces deux faces. La relation d'épitaxie est particulièrement simple sur la face (100) $[c(2\times 2)]$ où tous les atomes de soufre sont en site. Cette phase n'est pas observée sur la face (111).

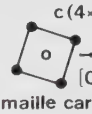
En poursuivant la réaction, on réalise un état de saturation que l'on peut attribuer à la formation d'un second sulfure bidimensionnel (S.B.A. II) qui sur les trois faces étudiées ne présente pas avec le substrat de relations simples d'épitaxie et provoque dans le cas de la face (110) l'apparition de facettes. Rappelons que l'évolution de la réaction que nous venons de résumer, ne peut être observée en totalité qu'à la faveur d'une augmentation importante de la pression partielle de sulfure d'hydrogène. La présence simultanée d'hydrogène est également indispensable. Le même phénomène a été observé dans le cas de l'adsorption du soufre sur la face (100) du fer. Il est difficile de préciser l'influence de l'hydrogène sur l'adsorption du soufre. Dans le cas du sulfure de fer, Haycok[10]) a émis l'hypothèse que l'hydrogène pénètre sous forme de protons le réseau de sulfure et contribue à la formation d'ions HS^-. La présence de ces défauts affaiblit la cohésion du réseau et augmente la mobilité des ions sulfure, ce qui favorise le processus de recristallisation.

Nous nous proposons de comparer les résultats obtenus au cours de cette étude à ceux obtenus précédemment[3]) qui concernent le tracé expérimental des isothermes d'adsorption réversible du soufre sur les faces principales de l'or. La présente étude confirme l'existence d'un état d'adsorption initial plus stable dont nous avions émis l'hypothèse pour expliquer le début des isothermes d'adsorption. On ne peut mettre en évidence sur les isothermes d'adsorption un palier intermédiaire qui traduirait la formation du premier sulfure bidimensionnel identifié par la diffraction des électrons lents sur les faces (100) et (110). On doit noter que les différences de stabilité entre le premier sulfure bidimensionnel et celui qui correspond à l'état de saturation sont assez faibles si l'on en juge par leurs températures voisines de désorption sous vide. Ceci rend problématique leur différenciation éventuelle

en adsorption réversible en raison du manque de précision dans le tracé des isothermes.

En ce qui concerne la structure du composé de surface obtenu à saturation, le tableau 4 rassemble les résultats obtenus dans les deux types d'expériences. Il est à noter que les moyens d'obtention de la couche à saturation sont très différents dans les deux cas. D'une part en chimisorption réversible il

TABLEAU 4

SYSTEME OR-SOUFRE	FACE (111)	FACE (100)	FACE (110)
Poids de soufre fixé g cm^{-2} Palier des isothermes	$(39.5 \pm 1)10^{-9}$	$(39 \pm 1)10^{-9}$	$(37 \pm 1)10^{-9}$
Structure à saturation par HEED	86° [121] maille losange d(S-S)=3.64 Å	c(4×4) [010] maille carrée d(S-S)=3.64 Å	p(5×1) [110] maille rectangle d(S-S)=3.60 / 4.07 Å
Poids théorique de soufre g cm^{-2} modèles HEED	$(39.9 \pm 0.5)10^{-9}$	$(40.1 \pm 0.5)10^{-9}$	$(36.5 \pm 0.5)10^{-9}$
Structure à saturation par LEED	S.B.A. II maille de pseudo coincidence à 5 atomes par maille	 c(4×4) [010] maille carrée d(S-S)=3.64 Å	surface facettée recouverte de sulfure bidimensionnel adsorbé S.B.A. II
Poids théorique de soufre g cm^{-2} modèles LEED	$(38 \pm 2)10^{-9}$	$(40.1 \pm 0.5)10^{-9}$	$(41.5 \pm 2)10^{-9}$ mesure Auger

s'établit un équilibre entre la surface et l'atmosphère gazeuse, d'autre part dans un diffracteur d'électrons lents, nous faisons réagir en régime statique un gaz froid sur un métal chaud dans des conditions non réversibles. En outre, les conditions initiales de préparation des surfaces sont assez nettement différentes.

On voit que sur la face (100) on obtient un résultat identique dans les deux cas [$c(4 \times 4)$]. Sur la face (111) la concentration superficielle à satura-

tion est sensiblement la même mais la comparaison ne peut être poussée davantage car nous n'avons pu dépouiller complètement le diagramme obtenu en LEED. On peut conclure à la vue des résultats obtenus sur les faces (100) et (111) que la distance la plus courte entre atomes de soufre est de 3.64 Å avec une tendance à former un arrangement carré.

Sur la face (110) on observe des différences plus nettes suivant les conditions de formation de la couche d'adsorption, cette face soit reste stable, soit se décompose en facettes. Dans ce dernier cas le poids de soufre est légèrement plus élevé en raison de l'augmentation de surface due à l'apparition des facettes (41.5×10^{-9} au lieu de 37×10^{-9} g/cm^2). Sur la structure p(5 × 1) (diagramme HEED) on voit que la dilatation du paramètre de 12% suivant la direction [01] par rapport à la valeur de 3.64 Å ne peut être totalement compensée par une contraction suivant la direction perpendiculaire. Lorsque le substrat perd son caractère rigide on peut penser que cette dilatation des distances soufre–soufre est évitée.

Nous avions déduit la chaleur d'adsorption à partir de l'étude thermodynamique[3]). Cette chaleur d'adsorption, pour un taux de recouvrement de 50% et une mole S_2 est de -86 kcal sur la face (100).

L'énergie d'activation de désorption du soufre, pour un taux de recouvrement moyen, sous forme de molécules S_2 serait au moins égale à cette valeur. Une désorption sous cette forme n'est par conséquent concevable qu'à très haute température. Nous avons montré au cours de cette étude que le premier sulfure bidimensionnel sur la face (100) désorbe à 250 °C, la concentration superficielle diminuant de 32 à 16×10^{-9} g/cm^2. Cette température relativement basse de désorption est davantage compatible avec l'hypothèse d'une désorption sous forme de molécule du type Au_xS_y qui correspondrait à la sublimation du sulfure bidimensionnel. Il est à noter que cette hypothèse reste valable pour les autres faces et paraît d'autant plus plausible que le taux de recouvrement par le soufre est important.

4. Conclusions générales

L'adsorption du soufre sur l'or peut se décrire au moyen d'un schéma réactionnel analogue dans ses grandes lignes à celui proposé pour les systèmes cuivre–soufre[4]) et nickel–soufre[5]), à savoir une étape initiale d'adsorption en site puis une reconstruction de la surface du métal entraînant la nucléation d'un sulfure bidimensionnel adsorbé. Le système or–soufre tire son originalité des structures anormales des faces propres (100) et (110) et de la présence de deux sulfures bidimensionnels sur chacune des faces (100) et (110).

L'étude des changements de phases sur la face (110) nous a permis de

caractériser les domaines d'existence des phases adsorbées. Le diagramme, concentration en soufre température, est un véritable diagramme d'équilibre de phases bidimensionnelles.

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière du Centre National de la Recherche Scientifique et de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. Nous tenons à remercier le Professeur Bénard pour de nombreuses et fructueuses discussions.

Bibliographie

1) J. Bénard, Catalysis Rev. **3** (1969) 93.
2) G. C. Bond, *Catalysis by Metals* (Academic Press, London, 1962) ch. 5; W. R. MacDonald and K. E. Hayes, J. Catalysis **18** (1970) 115.
3) M. Kostelitz et J. Oudar, Surface Sci. **27** (1971) 176.
4) J. L. Domange et J. Oudar, Surface Sci. **11** (1968) 124.
5) M. Perdereau et J. Oudar, Surface Sci. **20** (1970) 80.
6) J. L. Domange, Colloque de Physique des Surfaces dans les Gaz Raréfiés, 1968, Saclay, France.
7) M. Perdereau, Surface Sci. **24** (1971) 239.
8) D. G. Fedak et N. A. Gjostein, Acta Met. **15** (1967) 827; Surface Sci. **8** (1967) 77; P. W. Palmberg et T. N. Rhodin, Physical Rev. **161** (1967) 586; J. Chem. Phys. **49** (1968) 134.
9) J. L. Domange, J. Vacuum Sci. Technol. **9** (1972) 682.
10) E. W. Haycock, J. Electrochem. Soc. **106** (1959) 764.